

Таблица. Опытные [1] и рассчитанные по (3) значения $\Delta_f H^\circ_{298 \text{ К, газ}}$ нонанов, в кДж/моль.

Молекула алкана	$\Delta_f H^\circ_{298 \text{ К, газ}}$						
	a_0	n	$^1\chi$	$^2\chi$	Опыт [1]	Расчет	Δ
3,3e5	1	9	4,2426	2,9142	-239,41	-232,49	-6,92
2,3m3e5	1	9	4,0647	3,5158	-	-237,53	-
2,4m3e5	1	9	4,0914	3,5601	-	-237,50	-
2,3,3,4m5	1	9	3,8868	4,1308	-243,01	-242,64	-0,36
2,2m3e5	1	9	4,0194	3,8794	-	-239,96	-
2,2,3,3m5	1	9	3,8107	4,4874	-243,01	-245,34	2,34
2,2,3,4m5	1	9	3,8541	4,3987	-236,98	-244,43	7,45
2,2,4,4m5	1	9	3,7071	5,2981	-241,96	-250,79	8,83
2,4m7	1	9	4,1639	3,5234	-	-236,59	-
2m4e6	1	9	4,2019	3,3121	-	-235,06	-
2,4,4m6	1	9	3,9772	4,1157	-	-241,67	-
2,3m7	1	9	4,1807	3,3635	-	-235,55	-
4e7	1	9	4,3461	2,8516	-	-231,12	-
4,4m7	1	9	4,1213	3,6642	-	-237,78	-
3m3e6	1	9	4,1820	3,2678	-	-235,01	-
2,2,3m6	1	9	3,9814	4,0557	-	-241,30	-
3,4m7	1	9	4,2187	3,1515	-	-234,02	-
3,5m7	1	9	4,2019	3,2625	-	-234,79	-
3m4e6	1	9	4,2567	2,9621	-	-232,61	-
3,3,4m6	1	9	4,0420	3,6514	-	-238,49	-
3,4,5m6	1	9	4,0914	3,4887	-	-237,12	-
-9	1	9	4,4142	2,7678	-229,03	-229,99	0,95

1. Яровой С.С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1978. 236 с.

АДДИТИВНАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНА

Миронова Д.С., Нилов Д.Ю.

Тверской государственный университет

170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

smolyakov@inbox.ru

Представляя свойство P изомера замещения циклопропана в виде линейной функции структурных фрагментов в молекуле, получим формулу [1, 2]

$$\text{цикло} - P_{C_3H_{6-q}X_q} = a_0 p_0 + (k + l + m) p_1 + (k^2 + l^2 + m^2) p_2 + (kl + km + lm) p_3 + \varphi^{klm}(r^{HX}) \quad (1)$$

где $p_0, p_1, p_2, p_3, r^{HX}$ – эмпирические параметры, определяемые из опыта

$$p_0 = 3\xi_{CC_0} + 6\xi_{CH_0} + 12\eta_{CH_1} + 12\eta_{HH_1} + 12\bar{\xi}_{HH_2}, \text{ а } \bar{\xi}_{HH_2} = \frac{\bar{\xi}_{HH_2}^{cis} + \bar{\xi}_{HH_2}^{trans}}{3}, \dots$$

$$p_1 = -\xi_{CH_0} + \xi_{CX_0} - 2\eta_{CH_1} + 2\eta_{CX_1} - \frac{3}{2}\eta_{HH_1} + 2\eta_{CX_1} - 4\bar{\xi}_{HH_2} + 4\bar{\xi}_{HX_2} + \frac{1}{2}\eta_{XX_1};$$

$$p_2 = \frac{1}{2}\eta_{HH_1} - \eta_{HX_1} + \frac{1}{2}\eta_{XX_1}; p_{HX_2} = \bar{\xi}_{HH_2} - 2\bar{\xi}_{HX_2} + \bar{\xi}_{XX_2};$$

$$r^{HX} = \frac{1}{2}\xi_{HH_2}^{cis} - \frac{1}{2}\xi_{HH_2}^{trans} - \xi_{HX_2}^{cis} + \xi_{HX_2}^{trans} - \frac{1}{2}\xi_{XX_2}^{cis} + \frac{1}{2}\xi_{XX_2}^{trans},$$

а $a_0, (k + l + m), (k^2 + l^2 + m^2), (kl + km + lm), \varphi^{klm}$ – их числа.

$$\text{цикло} - P_{C_3H_{6-q}X_q} = a_0 p_0 + (k + l + m) p_1 + (k^2 + l^2 + m^2) p_2 + (kl + km + lm) p_3 + \varphi^{klm}(r^{HX})$$

Для X-замещенных, имеющих геометрические изомеры слагаемое $\varphi^{klm}(r^{HX}) = 0$. Числовые значения параметров схемы (1), найденные методом наименьших квадратов (мнк) следующими: $p_0 = 54.908$, $p_1 = -23.935$, $p_2 = -5.039$, $p_3 = -2.882$, $r^{HX} = 5.439$. Статистические характеристики (в кДж/моль): максимальное отклонение – 17.83; среднее абсолютное – 6.03.

В таблице приведены числовые значения $\Delta_f H_{298,16, газ}^0$ метилциклопропанов, рассчитанные по схеме (1).

Таблица. Экспериментальные [3] и рассчитанные значения энтальпий образования $\Delta_f H_{298}^0$ К_{газ} метилциклопропанов по схеме (1) (в кДж/моль).

Зам. ц-пропана (X=CH ₃)	p ₀	p ₁	p ₂	p ₃	r^{HX}	$\Delta_f H_{298}^0$ К _{газ}		
						Опыт	Расч	Откл.
C ₃ H ₆	1	0	0	0	0	53.30	54.91	-1.60
C ₃ H ₅ X	1	1	1	0	0	24.27	25.93	-1.67
1,1-C ₃ H ₄ X ₂	1	2	4	0	0	-8.24	-13.12	4.88
цис-1,2-C ₃ H ₄ X ₂	1	2	2	1	0.5	1.67	-3.20	4.88
транс-1,2-C ₃ H ₄ X ₂	1	2	2	1	-0.5	-3.77	-8.64	4.88
1,1,2-C ₃ H ₃ X ₃	1	3	5	2	0	-65.69	-47.85	-17.83
цис-1,2,3-C ₃ H ₃ X ₃	1	3	3	3	1.5		-32.50	
транс-1,2,3-C ₃ H ₃ X ₃	1	3	3	3	-0.5		-43.38	
1,1,2,2-C ₃ H ₂ X ₄	1	4	8	4	0	-86.19	-92.67	6.48
цис-1,1,2,3-C ₃ H ₂ X ₄	1	4	6	5	0.5		-82.75	
Транс-1,1,2,3-C ₃ H ₂ X ₄	1	4	6	5	-0.5		-88.19	
C ₃ HX ₅	1	5	9	8	0		-133.17	
C ₃ X ₆	1	6	12	12	0		-183.75	

1. Bernstein H.J.// J. Chem. Phys. 1952. V. 20, № . P. 263-269; 1328.
2. Папулов Ю.Г., Серегин Э.А., Новикова /Свойства веществ и строение молекул. Калинин, 1980. С. 3-11.
3. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds. London; New York: Acad. Press/ 1970. Ch. 7

СХЕМА РАСЧЕТА СВОЙСТВ Х-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

Фомина Е.С., Нилов Д.Ю.

Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33
smolyakov@inbox.ru

Для описания строения изомеров Х-замещенных (X=CH₃) бензола D_{6h} получена аддитивная схема на основе разбиения многоугольных чисел треугольника Паскаля. При использовании строк треугольника Паскаля схема оценки свойства P изомеров Х-замещенных молекул группы D_{6h} запишется в виде:

$$P(D_{6h}) = C_{n0}^0 + C_{n1}^1 p_1 + \dots + C_{n-1}^{n-1} p_{n-1} + C_n^n p_n, \quad (1)$$